

鉄合金の相平衡に対する磁気効果に関する研究

著者	高 武 盛
号	605
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/9341

氏 名	高 武 盛
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭和 5 2 年 3 月 2 5 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	鉄合金の相変衡に対する磁気効果に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 西沢 泰二
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西沢 泰二 東北大学教授 金子 秀夫 東北大学教授 増本 健

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

純 bccFe は 770°C 附近で強磁性状態から常磁性状態に連続的に移る磁気変態を有しており、この変態に伴って種々の重要な物性に特異な変化の現われることがよく知られている。また、磁気変態点近傍での種々の物理的性質の著しい変化と対応して、これらの現象と深く関連し合っている他の多くの事象にも強磁性の影響の及ぶことが認められており、その異常性の現われ方も単純な場合の多いことが知られている。ところが、本研究で明らかにしようとする相平衡と磁気変態とのかかわり合いは、本質的には溶質成分の活量係数が強磁性の影響によってどのように変化するのかに基因しているので、その作用は化学的であり、合金元素の種類によって異常性の現われ方が様々であると考えられる。しかし、この種の研究は磁気変態点 (770°C) が比較的低温度に位置しているために実験が困難なことや、これらの異常性を包括的に解析し得るような解析

方法が確立されていないことなどの理由から極めて少ないのが現状である。

そこで本研究はフェライトの関与する鉄合金の相平衡に具現される磁気効果を統一的かつ定量的に把握することを目的として、 αFe への合金元素の固溶度およびフェライトと第2相間の合金元素の分配についての実験を行い、さらに、実験結果についての熱力学的解析を行ったものである。

第2章 鉄合金の相平衡におよぼす磁気効果の熱力学的解析

強磁性の影響を考慮した場合の Fe-X 2元系フェライトおよび多元系フェライトの熱力学函数を、Zenerの提示した記述的、熱力学的手法に基づいて正則溶体近似式を修正する方法について検討し、この近似式によってフェライト中の溶質成分の化学ポテンシャルや活量が磁気効果によっていかに影響されるか、またフェライトの関与する相平衡が磁気効果によってどのように変化するかをモデル計算した。その結果、Fig. 1に示した溶質成分の化学ポテンシャルに対する磁気効果の計算例から明らかなように、 αFe のキュリー温度を下げる溶質元素は常磁性状態から強磁性状態に移るに伴って Fe 原子と互に反撓し合う傾向を強め、フェライトの熱力学的安定性を著しく減ずるように作用すること、したがって、フェライトが他の相と平衡し合う場合にはキュリー温度以下の低温側で溶質元素がフェライト中から押出されるような傾向が現われることを示した。また αFe の磁気モーメントを増大させ、キュリー温度を上昇させる唯一の合金元素であるコバルトは上述と全く逆の作用を示し、さらに、他の合金元素と共存する場合には、これらの元素についての磁気効果を著しく増幅させる働きを持つことを示した。

第3章 α 鉄への合金元素の固溶度におよぼす磁気効果

αFe への合金元素の固溶度に対する磁気効果を系統的に調べるために、 Be , P , Ti , Mo , W , Sb の計6つの元素を単独に含んだ $\alpha\text{Fe-X}$ 2元合金を用いて、 $1200 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲での固溶度をX線マイクロアナライザーおよびX線回析による格子定数測定によって精密に測定しなおした。その結果、各元素の固溶度曲線には αFe のキュリー温度に対する影響とよく対応した磁気効果に基づく異常性が現われ、たとえば、Fig. 2に示すように、キュリー温度を著しく下げる Be の固溶度はキュリー温度以下の低温側で急激に減少することを示した。

第4章 フェライトと第2相間の合金元素の分配におよぼす磁気効果

本章では、フェライトと第2相間の合金元素の分配に対する磁気効果を、できる限り多くの合金元素について検証するために行った。二通りの実験について述べた。まず4-1節では、実用的にも重要なフェライトとセメンタイト間の Cr , Mn , Co , Ni の各分配係数を $700 \sim 500^\circ\text{C}$ で詳しく測定し、さらに強磁性の影響の無いオーステナイトとセメンタイト間の分配係数の温度

依存性と対比して熱力学解析を行い、Fig. 3 に示すように、フェライトとセメンタイト間の各分配係数がキュリー温度近傍で急激に変化することを示した。

次に4-2節では、フェライトと磷化物(Fe_3P)間のAl, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, MoならびにWの各分配係数を1030~600°Cで詳しく測定し、多くの合金元素の分配係数が磁気効果によってキュリー温度近傍で急激に変化することを示した。さらに、強磁性の関与しないオーステナイトと Fe_3P とが直接平衡し合うように約10 wt%のNiを添加した合金を使って調べた各合金元素の分配係数を合わせて、また、4-1節で得た結果とを統合して、フェライトとオーステナイト間の相平衡に関する基礎的なパラメーターである α/γ 安定化パラメーター $\Delta G_M^{\alpha/\gamma\text{Fe}}$ の値を演繹的に導出し、 $\Delta G_M^{\alpha/\gamma\text{Fe}}$ に対しても著しい磁気効果が現われることを示した。

第5章 相平衡への磁気効果に対するコバルトの影響

本章では、第3章および第4章で明らかにした各合金元素についての磁気効果がCoの添加によっていかなる影響を受けるかを調べ、鋼中におけるCoの多面的な機能がCo特有の磁気効果と関連づけて、統一的に説明されるものであることを示した。まず5-1節では、Be, P, Mo, Wの各固溶度におよぼすCo添加の影響を調べ、各固溶度がCoの添加によって新たに定まるキュリー温度以下の低温側で急激に減少することを示し、これがCoの添加に基づく磁気効果の増幅作用によることを明らかにした。特にFig. 4 に示すようにMoの固溶度を著しく減じるCoの影響はKöster鋼やMaraging鋼などの時効硬化性を著しく助長しているCoの機能とよく対応するものであることを示した。

次に5-2節では、フェライトとセメンタイト間のCrの分配およびフェライトと Fe_3P 間のMnの分配におよぼすCo添加の影響を調べ、Coの添加による磁気効果の増幅作用によってCrとMnの各分配係数がキュリー温度以下の低温側で著しく増大されることを明らかにした。それらの結果の例として、フェライトと Fe_3P 間のMnの分配に対する8 wt% Co添加の影響をFig. 5 に示した。さらにこの節では、フェライトからセメンタイトにCrが濃縮する速度に対するCo添加の影響についても調べ、その結果から、フェライト中のCrの拡散性がCoの添加によって著しく抑えられることを明らかにし、その拡散性の減少の度合が αFe 中の拡散係数に現われる磁気効果をCoが助長するという考え方によってうまく説明されるものであることを示した。また以上の結果が、高速度鋼などの実用特殊鋼の焼戻軟化抵抗を助長するCoの機能を合理的に説明することについても言及した。

第6章 総括

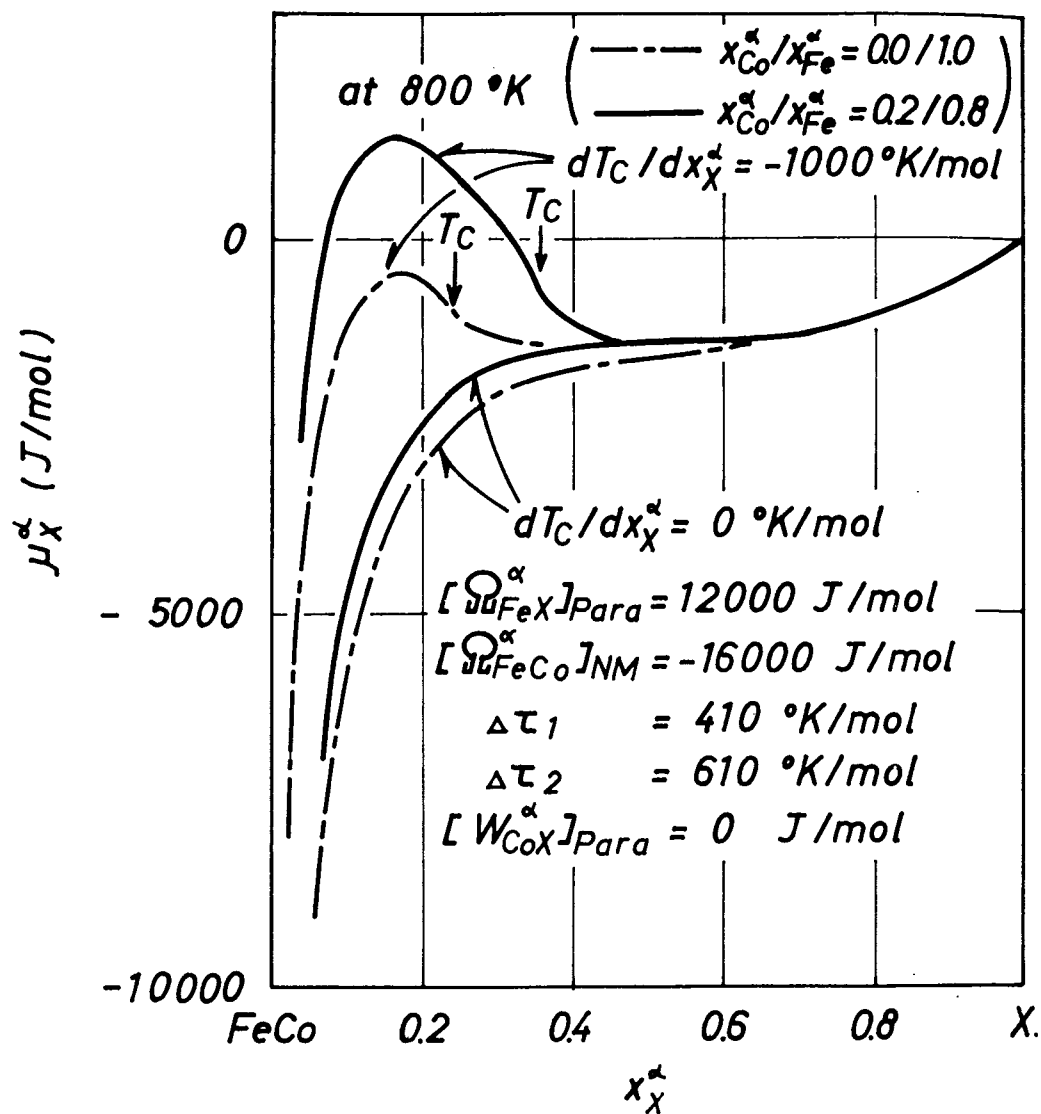


Fig.1 (Fe_{0.8}Co_{0.2}) - X 3 元系フェライト中のX成分の
化学ポテンシャル

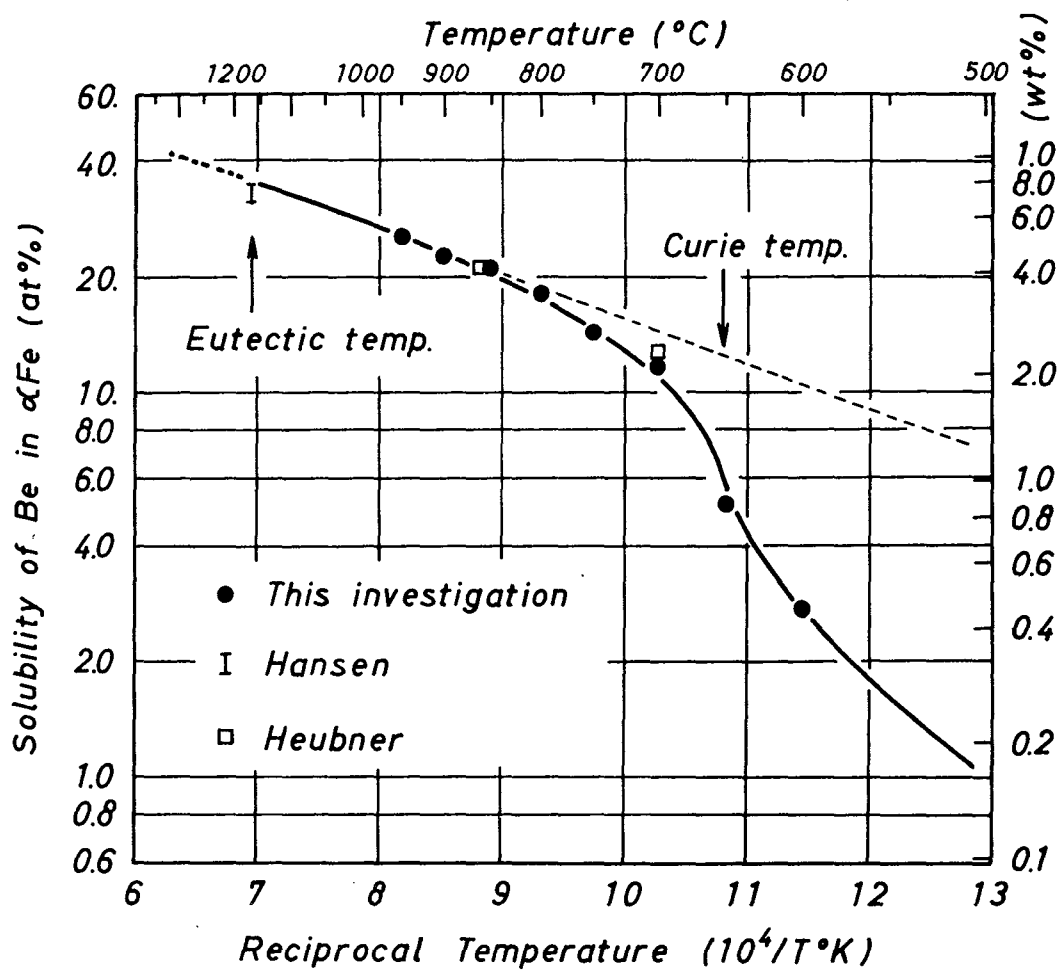


Fig. 2 α FeへのBeの固溶度

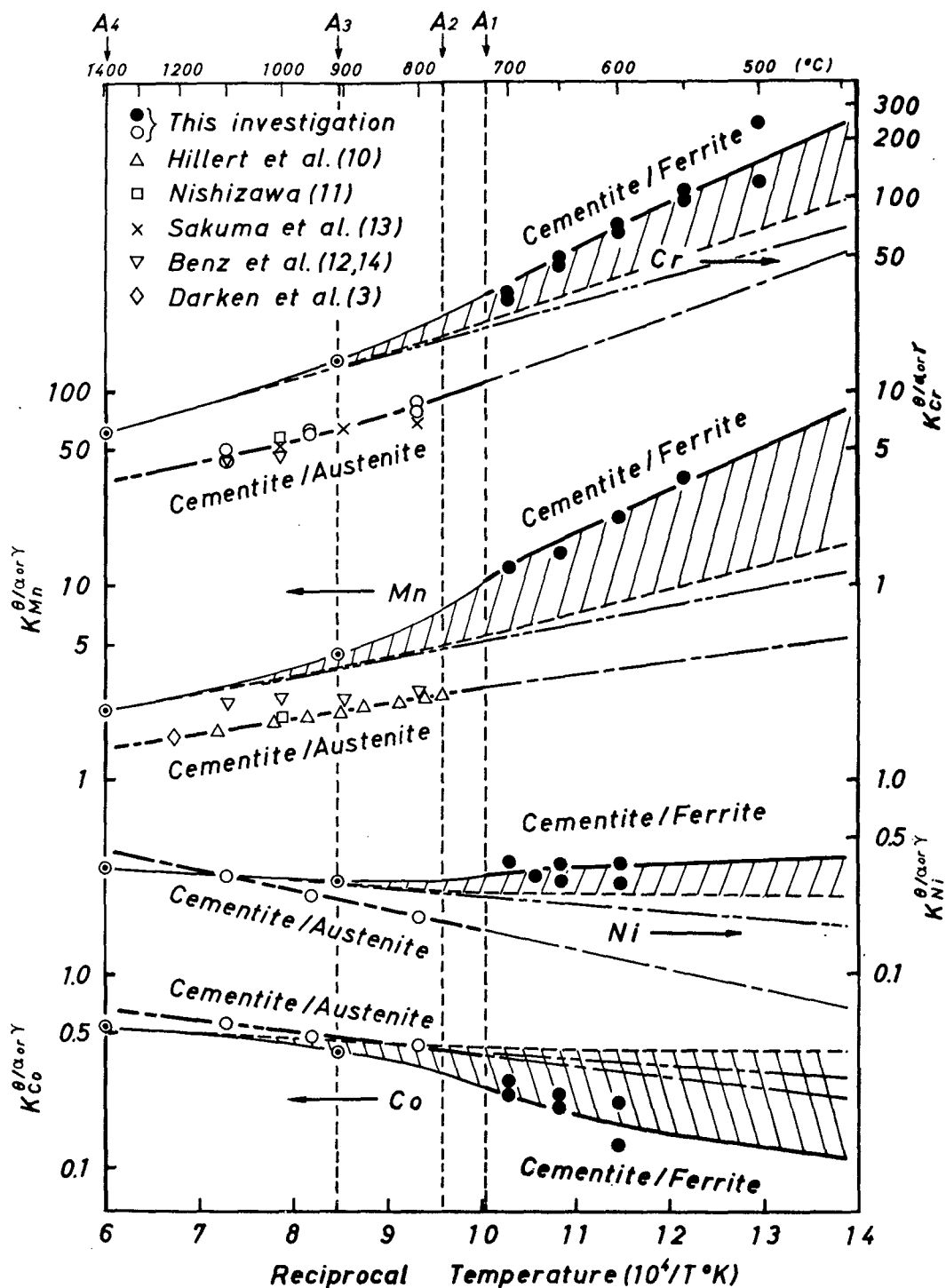


Fig. 3 セメンタイトとフェライトおよびオーステナイト間の合金元素の分配

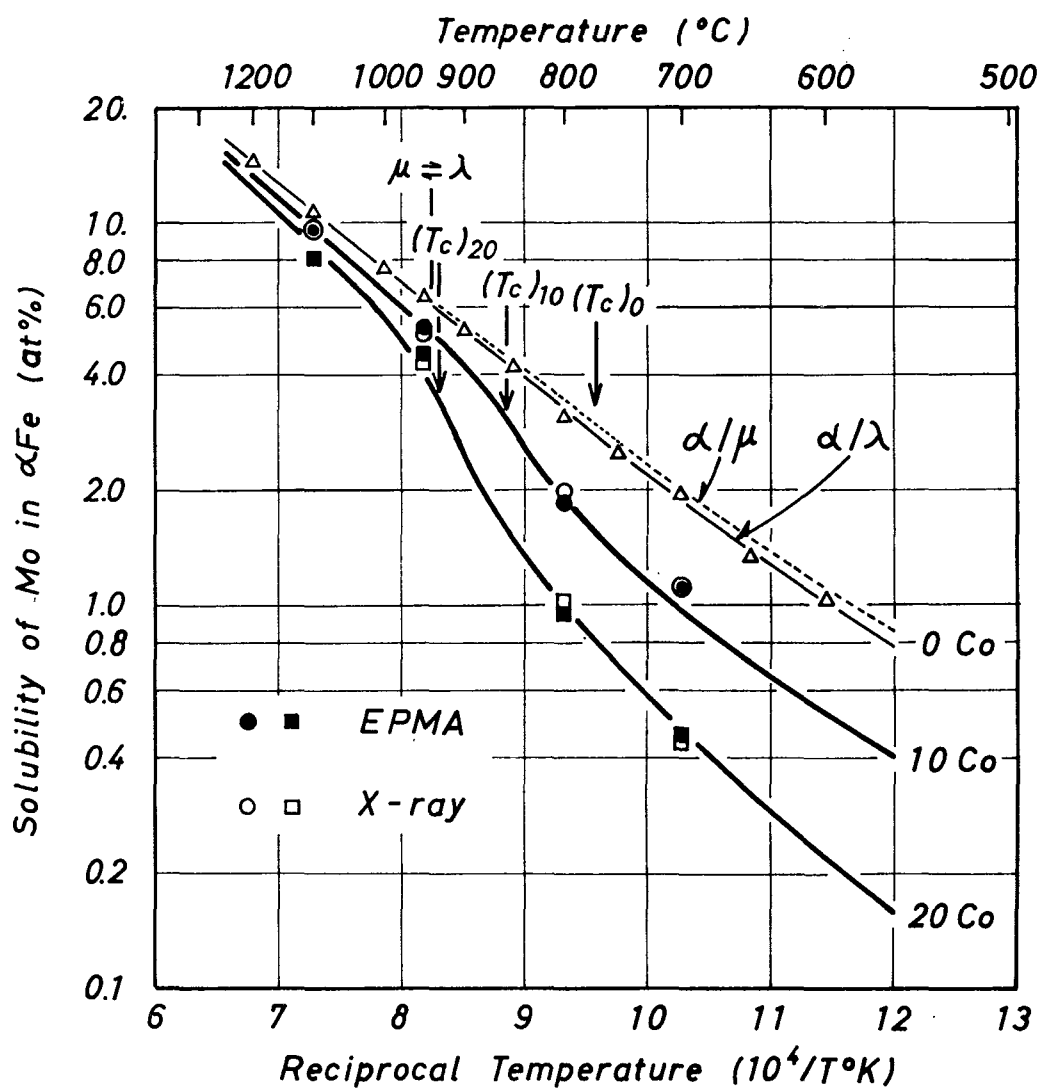


Fig. 4 α FeへのMoの固溶度に対するCoの影響

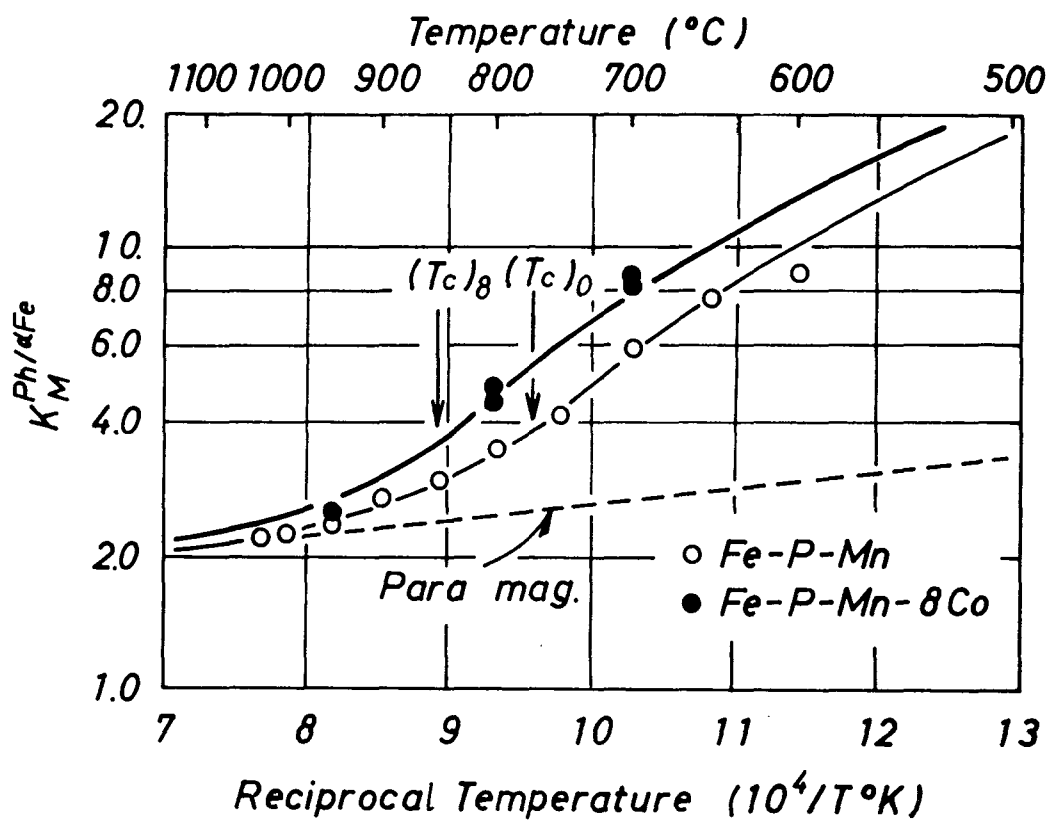


Fig. 5 Fe_3P とフェライト間のMnの分配係数に対するCoの影響

審 査 結 果 の 要 旨

多くの鉄合金は α Fe相を主構成相とする多相組織の状態で実用に供されるので、 α Fe相と他相との平衡に関する研究は古くから行われてきた。しかしそのほとんどは、平衡化の容易な温度においてなされたものであって、 α Fe相のキュリー点（純鉄では約 770°C ）以下の温度における相平衡については不明の点がきわめて多い。そこで著者は広い温度領域にわたる鉄合金の相平衡を、とくに α Fe相の磁気変態との関連性に重点を置いて詳細に検討した。本論文はその成果をまとめたもので6章からなる。

第1章は緒論であって、本研究の行われた学術的な背景と、本研究の目的について述べている。

第2章では α Fe相と他相との相平衡を、磁気変態の効果を考慮しつつ熱力学的に解析し、第3章以下で述べる実験結果の検討に必要な基本式を導いている。

第3章では、 α Fe相に対する合金元素（Be, P, Ti, Mo, W, Sb）の固溶度を $600\sim 1200^{\circ}\text{C}$ において測定した結果を示し、固溶度曲線と磁気変態との関連について考察している。合金における固溶度は一般にアレニウスの式によって記述されるが、 α Fe相の場合には、キュリー点以下の温度で固溶度が異常に減少し、その減少の度合いが、キュリー点を低下させる傾向の強い元素においてとくに顕著であるという第2章で提示した解析の結果を実証している。

第4章では、 α Fe相と他相間の合金元素の分配現象に対する磁気変態の効果を明確にすることを目的として、 $\alpha\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ ならびに $\alpha\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{P}$ 間のCr, Mn, Co, Niの分配係数を $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ において測定し、分配係数もまた、キュリー点近傍の温度で異常に変化することを実証した結果について述べている。

第5章では、 α Fe相の強磁性を高める元素であるCoを添加した場合の、合金元素の固溶度ならびに分配係数について測定した結果を示し、相平衡に対する磁気変態の効果がCoの添加によってさらに顕著となることを実証している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、 α Fe相の関与する相平衡が、 α Fe相の磁気変態と強く関連しあうことを理論および実験の両面にわたって詳細に検討したもので、鉄鋼材料の組織学に新しい知見を加えるものであり、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。